

BIPOLAR BATTERY AND ITS CONTROL METHOD

Patent number: JP2004095400
Publication date: 2004-03-25
Inventor: OSAWA YASUHIKO; FUKUZAWA TATSUHIRO; KAWAI MIKIO
Applicant: NISSAN MOTOR
Classification:
- international: **B60L11/18; H01M2/10; H01M4/02; H01M10/40; H01M10/44; B60L11/18; H01M2/10; H01M4/02; H01M10/36; H01M10/42; (IPC1-7): H01M10/40; B60L11/18; H01M2/10; H01M4/02; H01M10/44**
- european:
Application number: JP20020255943 20020830
Priority number(s): JP20020255943 20020830

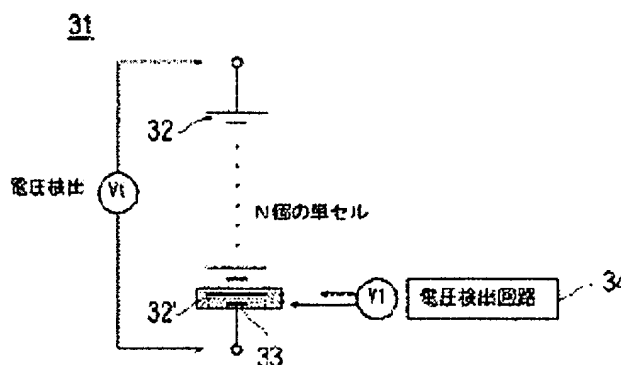
Report a data error here

Abstract of JP2004095400

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a power supply for obtaining target capacity and voltage by handling bipolar batteries (unit battery) having simply formable series connection as one unit and by connecting the units parallel and / or in series, and controllable by a comparatively simple method.

SOLUTION: In this bipolar battery having a structure in which a positive electrode layer having a high polymer solid electrolyte is formed on one side of a collector, a negative electrode layer having the high polymer solid electrolyte is formed on the other side, and two or more layers of the electrodes are laminated through the high polymer solid electrolyte, the capacity of at least one electrode of the positive electrodes or the negative electrodes is reduced to not less than 3% and not more than 65 % of the average capacity of other positive electrodes or negative electrodes.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



BEST AVAILABLE COPY

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【特許請求の範囲】

【請求項1】

1枚の集電体の片面に、高分子固体電解質を有する正極層を形成し、他方の片面に高分子固体電解質を有する負極層を形成し、これを高分子固体電解質層を介して2層以上積層して構成した構造のバイポーラ電池において、

正極あるいは負極の少なくとも1つの電極の容量を他の正極あるいは負極の平均容量より3%以上65%以下少なくともしたことを特徴とするバイポーラ電池。

【請求項2】

請求項1のバイポーラ電池を制御する方法において、

充放電を1つ以上の容量の少ない電極を使用する単セルの電圧を検出して、それら電極を使用する単セルが所定の電圧範囲内で充放電されるようにバイポーラ電池全体の充放電を行うことを特徴とするバイポーラ電池の制御方法。

【請求項3】

請求項1のバイポーラ電池を1つの単位電池として、この単位電池を直列および/または並列に接続してなることを特徴とする組電池構造体。

【請求項4】

請求項3の組電池構造体の制御方法において、

組電池構造体の充放電を各単位電池の中の少ない容量電極を使用する単セル電池群の全ての電池が、所定の充電終止電圧および放電終止電圧内にあるように組電池構造体全体の充放電を行うことを特徴とする組電池構造体の制御方法。

【請求項5】

各単位電池が着脱可能であることを特徴とする請求項3に記載の組電池構造体。

【請求項6】

請求項1のバイポーラ電池および/または請求項3ないし5の組電池構造体を備えたことを特徴とする車両。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解質として高分子固体電解質を用いて構成したバイポーラ電池、および該バイポーラ電池からなる組電池構造体とそれらの制御方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電気自動車などの大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度が達成できるリチウムイオン二次電池が開発されてきた。リチウムイオン二次電池の基本構成は、アルミニウム集電体にコバルト酸リチウムなどの正極活物質とアセチレンブラックなどの導電助剤とをバインダーを用いて塗布した正極と、銅集電体にカーボン微粒子をバインダーを用いて塗布した負極と、オレフィン系の多孔質膜セパレーターを介して配置し、これにLiPF₆等を含む非水電解液を満たしたものとなっている。電気自動車等へ適用する場合には、この構成の単電池（単セル）を直列接続して電池モジュール単位、更に該電池モジュールを直列接続して組電池を構成して用いる。この組電池では、各セルに電圧検出回路とバイパス回路がついていて、各単セルの電圧をモニタしながら組電池の充放電を制御している。かかる従来の液体型のリチウムイオン二次電池からなる組電池を模式的に図3に示す。図3に示すように、従来の液体型のリチウムイオン電池からなる組電池21では、例えば、N個の単セル（リチウムイオン二次電池）22を直列接続して電池モジュール単位（図示せず）、更に該電池モジュールを直列接続して組電池21を構成して用いる。この組電池21では、単セル22ごとの電圧検出回路およびバイパス回路23と、組電池21全体の電圧（V₇）検出回路24とが設けられており、これらの電圧をモニタすることによって、組電池の充放電を制御するものである。すなわち、組電池全体および各単電池のいずれかが1つでも、規定の充放電電圧値を外れて過充電ないし過放電にならないように充放電を制御している。

【0003】

しかしながら、接続部を介して電池を接続した場合、接続部の電気抵抗によって出力が低下してしまう。また、接続部を有する電池は空間的にも不利益を有する。即ち、接続部によって、電池の出力密度やエネルギー密度の低下がもたらされる。また、各単セルに電圧検出回路およびバイパス回路を設けたのでは非常に多くの回路が必要になり、電源構成が複雑になるという問題もある。

【0004】

このうち、電池のエネルギー密度、出力密度の観点からは、こうした従来の液体型のリチウムイオン電池からなる組電池に対し、更なるセル間接続、モジュール間接続の接続抵抗的、空間的、重量的改良が望まれている。最近、このセル間接続の抵抗低減が可能でコンパクト化が期待できるバイポーラ電極ユニットを採用した電池の提案がなされた（特開平8-7926号公報）。この提案では、集電体に2種類の金属箔を圧延加工したいわばクラッド材を用いて、電解質に液体を用いているので、各セル単位での密閉シールが不可欠であり、セル間の液絡がおこる可能性がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、この電解液のかわりに、高分子固体電解質を用いれば、密閉シールが不要となり、現実的なバイポーラ電池を構成できる。これを構成するためのバイポーラ電極の断面の模式図を図1に示した。図1に示すように、バイポーラ電極1は、集電体2に正極集電体3としてのアルミニウム箔と、負極集電体4としての銅箔とを圧延加工したクラッド材が用いられており、該クラッド材のアルミニウム箔側の表面には正極層5、銅箔側の表面には負極層6が、上述した液体型リチウムイオン電池と同様に、それぞれ形成されている。次に、バイポーラ電極を積層してなるバイポーラ電池の断面の模式図を図2に示した。図2に示すように、バイポーラ電池11では、図1で説明したバイポーラ電極1と、正極端子側の電極12と、負極端子側の電極13とが用いられている。そして、電極12とバイポーラ電極1間、各バイポーラ電極1間、バイポーラ電極1と電極13間にそれぞれ高分子固体電解質層14を挟み込んで積層された構造となっている。これにより、正極層、高分子固体電解質層及び負極層で構成される単セル（単電池）が形成され、各セル間接続が集電体により直列接続された構成となっている。なお、正極端子側の電極12は、アルミニウム箔集電体の片面に正極層が形成され、もう一方の片面に正極端子15が接続されてなる構造を有する。負極端子側の電極13は、銅箔集電体の片面に負極層が形成され、他方の片面に負極端子16が接続されてなる構造を有する。

【0006】

現行の液体型リチウムイオン電池の製造設備をできるだけ有効に活用して、図2に示すようなバイポーラ電池を用いて容量の大きな組電池構造体を構成するには、図1に示すようなバイポーラ電極を多層積層した直列接続のバイポーラ電池を並列接続すればよいといえる。

【0007】

しかしながら、バイポーラ電池を用いて組電池構造体を構成する上で、前述の液体型のリチウムイオン電池からなる組電池の場合と同様に、各単セルに電圧検出回路およびバイパス回路を設けたのでは非常に多くの回路が必要になり、電源構成が複雑になるという問題がある（図3参照のこと）。

【0008】

そこで、本発明は、この問題点に鑑み、簡単に構成できる直列接続のバイポーラ電池を一つの単位として、並列および／または直列接続して目的の容量、電圧で、比較的簡単な方法で制御できる電源を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明では、1枚の集電体の片面に、高分子固体電解質を有する正極層を形成し、他方の片面に高分子固体電解質を有する負極層を

形成し、このようにして作製した電極を高分子固体電解質層を介して2層以上積層して構成した構造のバイポーラ電池において、複数積層した正極あるいは負極の少なくとも1つの電極の容量を他の正極あるいは負極の平均容量より3%以上65%以下少なくともしたことを特徴とするバイポーラ電池を提供する。

【0010】

【発明の効果】

本発明によれば、非常にコンパクトで、必要な容量と電圧を持ち、制御方法が複雑でない電源システムを提供でき、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、燃料電池車および内燃機関自動車などの車両に搭載できるので産業に寄与するところ大である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明のバイポーラ電池は、1枚の集電体の片面に、高分子固体電解質を有する正極層を形成し、他方の片面に高分子固体電解質を有する負極層を形成し、これを高分子固体電解質層を介して2層以上積層して構成した構造のバイポーラ電池において、正極あるいは負極の少なくとも1つの電極（以下、「少ない容量の電極」または「容量の少ない電極」ともいう）の容量を他の正極あるいは負極（以下、他の通常電極ともいう）の平均容量より3%以上65%以下少なくともしたことを特徴とするものである。

【0012】

本発明の中で、少なくとも1つの電極の容量を少なくすることは次の理由のためである。ここでは特に、電池を安定に作動させるため単セルの容量をきめている方の電極の容量を少なくすることである。これによりセルの容量が減少し、電池の内部抵抗が他のセルと比べて大きくなるのである。このことにより、直列の電池を充放電したときには、一番最初に充電終止電圧に到達し、放電時は最初に放電終止電圧に到達する可能性が高い。また、電池の発熱に関しては、内部抵抗が大きいので、同じ電流を流した場合には、最も発熱量が大きく劣化が進みやすい。従って、このようにバイポーラ電池で、一つの電極の容量を減じて、その一番厳しい条件のセルの挙動をチェックすることでバイポーラ電池全体（さらに、該電池を複数接続してなる組電池構造体全体）の制御をしようとするものである（実施例参照のこと）。ここで、正極および／または負極（活物質）の容量の電位分布が広がっていた方が制御しやすく、また、高分子固体電解質を含むいわゆるバックグラウンドの電位窓が酸化側、還元側とも正極の充電終止電位、負極の充電終止電位より広ければそれだけ効果的にこの方式を使用することができる。

【0013】

なお、正極および／または負極（活物質）の容量の電位分布が広がっていた方が制御しやすいのは、電池の充電レベルの変化に対する電池電圧の変化の感度が高くなるためである。そして、容量変化（充電状態変化）に対する電圧変化が大きければ、電圧計測による充電レベル検出精度が向上するためである。

【0014】

また、いわゆるバックグラウンドの電位窓が酸化側、還元側とも正極の充電終止電位、負極の充電終止電位より広ければそれだけ効果的にこの方式（本発明のバイポーラ電池構成およびこれを利用した制御方法）を使用することができる理由は、電位窓が十分広ければ、電池の充電時、あるいは放電時に活物質の反応が終了すると電池電圧が急激に上昇、あるいは降下するので、充電終了あるいは放電終了を電池電圧によって検出するとき検出感度が高いので、検出器も感度の低いもの、低コストのものを使用できるためである。ここで、バックグラウンドとは、活物質以外の電極組成物（例えば、高分子固体電解質、リチウム塩、導電助材など）を含む電極についてのもので、バックグラウンドの電位窓とは、この電極について酸化反応も還元反応も起こらない電位領域のことである。

【0015】

本発明のバイポーラ電池では、（製造段階での電極ごとの）容量ばらつきと（使用段階での）劣化による容量ばらつきを含めて、容量を小さくした単セル（少ない容量の電極を使用した単セル）の容量より小さな容量の単セルが現れないようにすることがポイントであ

10

20

30

40

50

る。そこで、他の通常電極の容量ばらつきは小さいにこしたことはないが、他の通常電極の容量ばらつきの許容量は、少ない容量の電極の容量削減分をどのくらいにするかにより適宜決定されるものである。従って、他の通常電極の容量ばらつきが大きいと、少ない容量の電極の容量削減分を大きくしなければならないといえる。なお、少ない容量の電極の容量削減分を3%以上とした根拠の1つには、他の通常電極の容量のばらつきを $\pm 3\%$ （他の通常電極の平均容量 $\pm 3\%$ ）未満に抑えることが可能であり、さらに電極の塗工精度を上げれば、この半分程度（ $\pm 1.5\%$ 程度）にすることも十分可能であることが挙げられる。

【0016】

本発明のバイポーラ電池では、少ない容量の電極の容量を他の通常電極の平均容量より3%以上65%以下の範囲で少なくすればよい。少ない容量の電極の容量削減分があまり小さすぎると（他の通常電極の平均容量より3%未満しか少ない）と効果がなく、大きすぎると（他の通常電極の平均容量より65%を超えて少ない）と他の通常電極の容量がむだになる。好ましくは、容量ばらつきと劣化による容量ばらつきを含めて、容量を小さくした単セルの容量より小さな容量の単セルが現れないようにし、電池全体の活物質をできるだけ有効に使用できるように、5%以上15%以下の範囲で少なくするのが望ましい。なお、少ない容量の電極の削減容量の値（容量削減率）が大きい場合は、電池全体での活物質の利用率が低下するので、出力指向電池で、かなり荒い使い方の電池などに好適に適用し得るものである。

【0017】

本発明では、少ない容量の電極は、正極あるいは負極の少なくとも1つの電極であればよい。すなわち、バイポーラ電池を構成する場合、正極容量と負極容量の割合は、等しくてもよいが、等しくなくてもよく、使い易く、劣化し難いようにどちらかの電極の容量を少なめにするのが好ましい。例えば、負極の容量を正極の容量に比べて少なくする構成にした場合には、電池の容量は負極の容量で決まるので（負極律速ということにする）、本発明では、このうちの負極の少なくとも1つの容量を少なくするのが好ましい。正極側の容量の電位依存性が小さい場合には、正極側の容量はみな同じ（許容範囲内）でもよい。正極側の容量の電位依存性が大きい場合には、小さな容量の負極に向かい合う正極の容量も多少減らした方よい（負極と同じ容量削減率にしてもよいし、負極の容量削減率よりも少ない容量削減率であってもよい。）。正極の容量を減らす場合にも同様なことが当てはまる。正極および負極の容量が同じ場合には、容量を減らす電極はどちらでもよい。

【0018】

また、少ない容量の電極の割合は、劣化の部位によるばらつきを考慮できるようにする観点からは、正極あるいは負極の少なくとも1つの電極であればよい。すなわち、少ない容量の電極の割合は、原理的には、直列接続の電池の中では1つでよいが、2つ以上であってもよい。

【0019】

少ない容量の電極を2つ以上（複数）用いる場合には、これら容量の少ない電極を用いた2つ以上（複数）の単セルの電圧を検出（モニタ）して、容量の一番少ない単セルの挙動にあわせて、バイポーラ電池（さらには組電池構造体）全体を充放電するのがよい。従って、容量の少ない電極間で容量が揃っていた方がバイポーラ電池全体の活物質の無駄が減るため有利である。また、少ない容量の電極を2つ以上（複数）用いる場合に、少ない容量の電極間の容量ばらつきで言えば、性能限界が好ましく、1~2%の範囲に抑えることができるが、かかる範囲に制限されるものではない。

【0020】

本発明において、電極の容量とは、通常の反応性のよい活物質なら、理論容量をさす。ただし、これに限らず実測の容量を用いてもよい。

【0021】

以下、本発明に係るバイポーラ電池につき、図面を用いて説明する。

【0022】

図1に断面構造を示したように、バイポーラ電極1の構造は、1枚の集電体2の片面に正極層5を設け、もう一方の面に負極層6を設けた構造となっている。正極層、負極層は、それぞれ層内に活物質のほか、架橋して形成した高分子固体電解質を含んでいる。この高分子固体電解質は、リチウム塩と極性基を含む高分子からなり、これが電解液系電池での電解液とバインダーの役目を担う。電極層（正極層および負極層）内でのイオンの移動をスムーズにするためには、電極層内の活物質微粒子間の空隙をこの高分子固体電解質が満たすように充填するのが好ましい。

【0023】

電極層内での高分子固体電解質の最適充填割合は、電池の使用目的（高出力用か高エネルギー用かなど）、イオン伝導度によって変わるが、少なすぎると電極内でのイオン伝導抵抗とイオンの拡散抵抗が大きくなり、あまり多すぎると構成する電池のエネルギー密度が低下してしまう。現状の高分子固体電解質のイオン伝導度のレベル（ $10^{-5} \sim 10^{-4}$ S/cm）だと、反応性を優先する電池では、導電助材を多めにしたり、活物質の密度を下げて活物質微粒子間の電子伝導抵抗は低く保ち、同時に空隙部を増やし、そこに高分子固体電解質を充填した構造として、高分子固体電解質相の割合を高めるのがよい。

【0024】

本発明で高分子固体電解質に用いる高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）およびそれらの共重合体系高分子で、分子内に架橋性の炭素-炭素の二重結合を持った原料高分子を用いてラジカル重合法で合成した高分子が利用できるがこれに限られるわけではない。この種のポリアルキレンオキシド系高分子は、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などのリチウム塩をよく溶解できるうえ、架橋構造とすることで機械的特性もよい。

【0025】

本発明に使用するバイポーラ電極を構成するためには、上記のような原料高分子と、負極活物質、導電助材、リチウム塩、NMPなどの溶媒と少量のアソビスイソプロピロニトリル（AIBN）等の熱重合開始剤からスラリーを調製し、これを集電体の片面に塗布して加熱して負極層を作製する。更に、上記のような原料高分子と、正極活物質、導電助材、リチウム塩、NMPなどの溶媒と少量のアソビスイソプロピロニトリル（AIBN）等の熱重合開始剤からスラリーを調製し、これをこの集電体の他方の片面に塗布して加熱して正極層を形成する。正極層と負極層の形成の順序は逆でもよい。また、正極層と負極層を同時に形成してもよい。

【0026】

本発明で用いることのできる集電体としては、アルミニウム箔が好ましく使える。なお、セル間接続の抵抗低減のため、2種類の金属箔、例えば、正極集電体としてのアルミニウム箔などと、負極集電体としての銅箔などを圧延加工したクラッド材等を用いてもよい（図1参照のこと）。

【0027】

正極活物質としては、例えば、スピネル LiMn_2O_4 があるがこれに限られるわけではない。スピネル LiMn_2O_4 の他、溶液系のリチウムイオン電池で使用される遷移金属とリチウムの複合酸化物などが使用できる。これら正極活物質として用いられる微粒子の粒径は、電池の電極抵抗を低減するために通常の溶液タイプのリチウムイオン電池で使用されるものより小さいものを使用するのがよい。この他、 LiFePO_4 などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物、硫酸化合物も使用することができる。

【0028】

負極活物質としては、溶液タイプのリチウムイオン電池で用いられる活物質を使用できるが、高分子固体電解質での反応性の観点からは充放電でリチウムを出し入れできる遷移金属酸化物あるいは、遷移金属とリチウムの複合酸化物がよく、チタンの酸化物、チタンとリチウムとの複合酸化物が好ましく使用できる。

【0029】

10

20

30

40

50

導電助材としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0030】

本発明の高分子固体電解質層に用いる高分子固体電解質膜は、前記と同様、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）およびそれらの共重合体系高分子で、分子内に架橋性の炭素-炭素の二重結合を持った原料高分子とリチウム塩をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）のような溶媒に溶解させてスベナーで厚さを決めた光透過性のギャップに流し込み紫外線を照射して架橋させて薄膜を作製できるがこの方法に限られるわけではない。放射線重合、電子線重合、熱重合法によっても高分子固体電解質膜を作製できる。紫外線重合の場合には適当な光重合開始剤を用い、熱重合法の場合にも熱重合開始剤を用いてもよい。溶解させるリチウム塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ およびこれらの2種以上の混合物などを使用できるが、これらに限られるわけではない。

【0031】

以上のようにして作製したバイポーラ電極と高分子固体電解質膜を高真空下で十分加熱乾燥してから、それぞれを適当なサイズに複数個切りだし、それらを高分子固体電解質膜を介在させて挟んで貼り合わせることによって積層構造のバイポーラ電池（単位電池）を作製できる。

【0032】

かかる積層構造のバイポーラ電池（単位電池）の断面構造は、基本的には、先に説明した図2に示す通りである。本発明では、かかるバイポーラ電池において、少なくとも1つ容量の少ない電極を用いてなるものであり、本発明のバイポーラ電池（単位電池）を簡単に作製するには、該単位電池の一番端のどちらかの電極の容量を少なくすればよい。この端の電極は、バイポーラ電極である必要がなく、集電体上に正極層あるいは負極層のみを形成して、それらを積層すれば（貼り付ければ）よいからである。これを模式的に示したのが、図4に示すバイポーラ電池である。図4に示すように、本発明のバイポーラ電池（単位電池）31では、N個の単セル32が積層されており、該バイポーラ電池31の一番端のどちらかの電極（図では正極）33の容量が、他の通常電極の平均容量より3%以上65%以下少なくなっている。そして、このバイポーラ電池31の一番端の少ない容量の電極33を使用した単セル32'（図中、網掛けで囲った単セル）の集電体にのみ、図2に示す電圧検出端子17を設け電圧（V1）検出回路34を形成すればよい。

【0033】

なお、本発明に係るバイポーラ電池では、さらに各電極の周囲には、集電体同士が接触したり、電解質が漏れ出したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こるのを防止する目的で、絶縁層をそれぞれ形成するのが望ましい。また、本発明のバイポーラ電池では、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、図2に示す構成の電池構造体を外装材ないし電池ケース（図示せず）に収容するとよい。

【0034】

次に、本発明のバイポーラ電池を制御する方法においては、充放電を1つ以上の容量の少ない電極を使用する単セルの電圧を検出して、それら電極を使用する単セルが所定の電圧範囲内で充放電されるようにバイポーラ電池全体の充放電を行うことを特徴とするものである。かかる制御方法は、例えば、図4に示すように、N個の単セル32が直列接続されてなる中で、容量の少ない電極33を使用する単セル32'が過充電や過放電にならないように該単セル32'にのみ電圧検出回路34を設け、該単セル32'の電圧（さらにはバイポーラ電池全体の電圧）を検出（モニタ）し、かかる単セル32'の電圧（さらにはバイポーラ電池全体の電圧）が過充電および過放電にならないように所定の電圧範囲内で充放電を行うことで、N個すべての単セル32を過充電および過放電せずにすむからである（実施例1参照のこと）。そのため、従来のように（図3参照のこと）、直列接続されたN個の全ての単セルに電圧検出回路およびバイパス回路を設け、各単セルごとに電圧を検出（モニタ）しなくても、電池全体の安全性ないし信頼性を損なわずに、電池のモニタ

回路を大幅に節減（低減）することができる。

【0035】

上記所定の電圧範囲は、活物質およびその電池の使用方法により適宜決定されるべきものであり、かかる電圧範囲の設定は、正極と負極が過充電および過放電にならないように適宜設定すればよいといえる。

【0036】

かかる制御方法の具体的な実施形態に関しては、後述する実施例1において詳しく説明するが、容量の少ない電極を使用する単セルが2以上（複数）ある場合には、さらに電池全体の充放電を各単セルの中の容量の少ない電極を使用する単セルの全てが所定の電圧範囲内にるように電池全体の充放電を行えばよい。

10

【0037】

本発明の組電池構造体は、本発明のバイポーラ電池を1つの単位電池として、この単位電池を直列および／または並列に接続してなることを特徴とするものである。これにより必要な容量をもち、必要な電圧の組電池構造体を構成できる。また、かかる構成とすることにより、個々の単位電池の電圧モニタが簡素化できるため、組電池構造体全体においても、モニタの構成が簡単でよいメリットがある。

【0038】

本発明の組電池構造体のバリエーションとしては、例えば、図5に模式的に示すように、本発明の単位電池31を複数個（図5では5個の例を示す）並列にして高容量の組電池構造体41を構成したり、図6に模式的に示すように、単位電池31を複数個（図6では3個の例を示す）直列にして高電圧の組電池構造体51を構成でき、さらに図7に模式的に示すように、図6の組電池構造体51を複数組（図7では3組の例を示す）並列にして高容量で高電圧の組電池構造体61を構成できたり、図8に模式的に示すように、図5の組電池構造体41を複数組（図8では3組の例を示す）直列にして高容量で高電圧の組電池構造体71を構成できるなど、直列、並列の接続法を駆使すれば、さらにいろいろなバリエーションの組電池構造体を構成できる。これらの組電池構造体内のそれぞれの単位電池の、容量の少ない電極から構成される単セルの電圧を検出（モニタ）しながら組電池構造体を充放電することによって簡単な電池構成で実用的な組電池構造体を構成できるものである。

20

【0039】

また、本発明の組電池構造体では、各単位電池が着脱可能であることが好ましい。これは、問題のある単位電池だけを交換することができれば、他の単位電池をそのまま使用することができるからである。

30

【0040】

本発明の組電池構造体の制御方法においては、組電池構造体の充放電を各単位電池の中の少ない容量電極を使用する単セル電池群の全ての電池が所定の充電終止電圧、および放電終止電圧内にあるように組電池構造体全体の充放電を行うことを特徴とするものである。これは、バイポーラ電池の制御方法と同様な考えに基づいてなされたものであり、例えば、P個の単セルのうち1つが少ない容量電極で構成された単位電池がN個並列接続された組電池構造体を例に取れば、該組電池構造体の充放電を各単位電池の中の容量の少ない電極を使用したN個の単セル電池群の電池（単セル）電圧だけを検出（モニタ）し、該単セル電池群の電圧が過充電や過放電にならないように、所定の充電終止電圧および放電終止電圧内で充放電を行うことで、組電池構造体全体を過充電および過放電せずにすむからである。そのため、従来のように接続された各単位電池のN×P個の全ての単セルに電圧検出回路およびバイパス回路を設け、各単セルごとに電圧をモニタしなくても、組電池構造体全体の安全性ないし信頼性を損なわずに、単位電池ごとのモニタ回路を大幅に節減（低減）することができる。これは車両搭載用電池のように搭載スペースが制限されており、狭い空間に組電池構造体を効率よく収納する上で、小型軽量化が図れ、特にかかる配線スペースを大幅に低減することができる点で極めて有利である。

40

【0041】

上記所定の充電終止電圧および放電終止電圧の範囲は、活物質、単位電池容量およびその

50

組電池構造体の使用方法により適宜決定されるべきものであり、かかる電圧範囲の設定は、各単位電池、さらにはそれらの内部の電極（正極と負極）が過充電および過放電にならないように適宜設定すればよいといえる。

【0042】

また、本発明に係る車両は、本発明のバイポーラ電池および/または本発明の組電池構造体を備えたことを特徴とするものである。特に、大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度を要する電気自動車、ハイブリッド電気自動車、燃料電池車、内燃機関自動車には、本発明のバイポーラ電池や組電池構造体を好ましく使用できる。ただし、本発明の車両としては、特にこれらに制限されるべきものではない。また、本発明の車両では、用いられる電源システムの容量等によって、バイポーラ電池や組電池構造体を適宜組合せて利用することができるものであり、電源システムごとに複数のバイポーラ電池や組電池構造体を用いることもできるものである。

【0043】

【実施例】

以下、本発明の実施例と比較例を説明する。高分子固体電解質としては、文献の方法に従って合成したポリエーテル形のネットワーク高分子原料を用い（J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 1521.）、リチウム塩としては、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ （以後これをBETIと略する）を用いた。正極活物質には、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ のスピンネル LiMn_2O_4 を用いた。ここでは、負極活物質に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いるが、この二次粒子の平均粒径は $10\mu\text{m}$ で、 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ の一次粒子がいくらかネッキングした構造になっていた。

【0044】

実施例1

まず、高分子固体電解質膜の作製は、次のように行った。上記の高分子原料を53質量%、リチウム塩としてBETIを26質量%、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタールを高分子原料の0.1質量%加えて、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を21質量%用いて溶液を調製し、 $100\mu\text{m}$ 厚さのテフロン（登録商標）スペーサーを用いて、ガラス基板間にこの粘性の高い溶液を満たし、紫外線を20分間照射して光重合（架橋）した。膜を取り出して、真空容器に入れて 90°C にて12時間高真空下で加熱乾燥して溶媒を除いた膜を作製した。得られた膜は、弾性にとみ、粘着性が強かった。

【0045】

次に、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極層の作製を次のように行った。負極活物質（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）28質量%、アセチレンブラック3質量%、上記の高分子原料を17質量%、BETIを8質量%、熱重合開始剤としてアソビスイソブチロニトリルを高分子原料の0.1質量%加え、これに溶媒としてNMPを44質量%加えて十分に攪拌してスラリーを調製し、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔集電体上にコーターで塗布して、真空乾燥機にて 90°C で2時間以上加熱乾燥して負極層を作製した。

【0046】

次に、この電極集電体のもう一方の側に LiMn_2O_4 正極層を作製する。29質量%の平均粒径 $2\mu\text{m}$ の正極活物質（ LiMn_2O_4 ）、8.7質量%のアセチレンブラック、17質量%の上記高分子原料、BETIを7.3質量%、熱重合開始剤としてアソビスイソブチロニトリルを高分子原料の0.1質量%加え、これに溶媒としてNMPを41質量%加えて十分に攪拌してスラリーを調製し、この電極集電体のもう一方の側にコーターで塗布して、真空乾燥機にて 90°C で2時間以上加熱乾燥して正極層を作製することにより、バイポーラ電極を作製した。

【0047】

次に容量の少ない端の電極として負極を選んで、コーターのクリアランスを前述の90%とすることによって、塗布量を減じた以外は上記と同様にして、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔集電体上にコーターで塗布して、真空乾燥機にて 90°C で2時間以上加熱乾燥して負極層を作製し、片面塗布負極を作製した。ここで、容量の同じ端の電極としての正極は、厚さ

20 μm のアルミ箔集電体上に前述と同じ正極塗布条件にてコーターで塗布して、真空乾燥機にて90℃で2時間以上加熱乾燥して作製し、片面塗布正極を作製した。

【0048】

バイポーラ電極および端の電極を30mm×50mmで切り出した。但し、両方の端の電極は集電箔を残し、これにリードを取り付けて正極端子および負極端子とした。同様に、容量の少ない方の端の電極と向かい合うバイポーラ電極も集電箔を残し、これにリードを取り付けて電圧測定用の端子とした(図2、図4参照のこと)。

【0049】

作製したバイポーラ電極および片面塗布電極は、残留溶媒を十分に除くため使用前に真空容器に入れて90℃にて12時間高真空下で加熱乾燥した。

10

【0050】

バイポーラ電池(単位電池)の作製は、アルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。容量の少ない負極と端子のついたバイポーラ電極の間に、先に製造した高分子固体電解質膜をはさんで積層し、さらにその上に高分子固体電解質膜をはさんでバイポーラ電極を挟んでいき、これを繰り返して、10セル積層のバイポーラ電池を構成した。この電池をアルミラミネートバック(外装材)に3つの端子をだして封入して充放電評価を実施した。

【0051】

充電には、いわば間欠定電流モードを用いた。容量の少ない電極の容量換算で、0.2Cにて充電を開始し、電池の全体の電圧が26.5Vになるか、容量の少ない電極のセル電圧が2.65Vになった時点で充電をやめる。次に、電流値をもとの電流値の50%にして再度充電を行う。電池の全体の電圧が26.5Vになるか、容量の少ない電極のセル電圧が2.65Vになった時点で充電をやめる。これを合計10時間行う。放電は、容量の少ない電極の容量換算で、0.1Cにて、電池の全体の電圧が10Vになるか、容量の少ない電極のセル電圧が1.0Vになった時点で充電をやめる。このパターンの充放電を50回繰り返したときの充放電容量の変化を初期容量で規格化して図9に示した。

20

【0052】

なお、本実施例で用いた間欠定電流モードは、自動車用電池ではまだ実用化されていないことからあまり一般的でないが、有効な方法である。そのため、将来、こうしたバイポーラ電池が自動車用電池に搭載されることにより、一般的な充放電評価方法となり得るものといえる。かかる間欠定電流モードでの上限電圧は、充電電池全体の電圧の26.5Vであり、過充電にならないように設定した値であり、下限電圧は、もっと低くてもかまわないが、ここまで下げれば十分放電できることから決定した値である。

30

【0053】

実施例2

実施例1で作製した単位電池を5つ並列接続して組電池構造体(図5参照のこと)を構成し、電流値を5倍にして、容量の少ない電極のセル電圧として、充電時は最大電圧の電池で充電停止をして、放電時は、最低電圧の電池電圧で放電終了とした以外は実施例1と同様にして同様な評価を行い、結果を図9に示した。

【0054】

実施例3

実施例1で作製した単位電池を3つ直列接続して組電池構造体(図6参照のこと)を構成し、電池の電圧値を3倍にして、容量の少ない電極のセル電圧としては、充電時は最大電圧の電池で充電停止をして、放電時は、最低電圧の電池電圧で放電終了とした以外は実施例1と同様にして同様な評価を行い、結果を図9に示した。

40

【0055】

比較例1

実施例1において、容量の少ない端の負極の容量をバイポーラ電極の容量と同じにした以外は実施例1と同様にして電池を構成して、同様な評価を行い、結果を図9に示した。ここでは、各単セルごとに電圧検出回路を設置し、これらのうちのいずれかが2.65Vになった時点で、充電を停止した。すなわち、図4に示すように、実施例1と同様に負極端

50

子側の端の単セルの電圧のみを測定して行った（比較例 2、3 も同様に負極端子側の端の単セルの電圧のみを測定して行った）。

【0056】

比較例 2

実施例 2 において、容量の少ない端の負極の容量をパイボラ電極の容量と同じにした以外は実施例 1 と同様にして電池を構成して、同様な評価を行い、結果を図 9 に示した。

【0057】

比較例 3

実施例 3 において、容量の少ない端の負極の容量をパイボラ電極の容量と同じにした以外は実施例 1 と同様にして電池を構成して、同様な評価を行い、結果を図 9 に示した。

10

【0058】

図 9 から明らかなように、本発明によれば、メリットの大きいパイボラ電池を用いて、必要な容量、電圧の簡単な構成の安定な電源システムを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】パイボラ電極を模式的に表わした断面図である。

【図 2】パイボラ電池を模式的に表わした断面図である。

【図 3】従来の組電池の模式図である。

【図 4】本発明のパイボラ電池の模式図である。

【図 5】本発明のパイボラ電池を並列接続してなる組電池構造体例の模式図である。

20

【図 6】本発明のパイボラ電池を直列接続してなる組電池構造体例の模式図である。

【図 7】本発明のパイボラ電池を並列および直列に接続してなる組電池構造体例の模式図である。

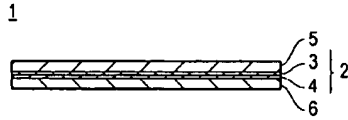
【図 8】本発明のパイボラ電池を並列および直列に接続してなる他の組電池構造体例の模式図である。

【図 9】本発明の実施例のパイボラ電池からなる組電池構造体および比較例の組電池の充放電サイクル耐久結果である。

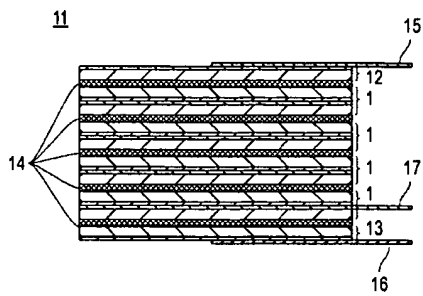
【符号の説明】

- | | | | | |
|-------------|--------------------------------|----|------------|----|
| 1 | パイボラ電極、 | 2 | 集電体、 | |
| 3 | 正極集電体、 | 4 | 負極集電体、 | |
| 5 | 正極層、 | 6 | 負極層、 | 30 |
| 11 | パイボラ電池、 | 12 | 正極端子側の電極、 | |
| 13 | 負極端子側の電極、 | 14 | 高分子固体電解質層、 | |
| 15 | 正極端子、 | 16 | 負極端子、 | |
| 17 | 電圧検出端子、 | 21 | 組電池、 | |
| 22 | 単セル（リチウムイオン二次電池）、 | | | |
| 23 | 単セルの電圧検出回路およびバイパス回路、 | | | |
| 24 | 組電池全体の電圧（V _セ ）検出回路、 | | | |
| 31 | パイボラ電池（単位電池）、 | 32 | 単セル、 | |
| 32 | 少ない容量の電極を使用した単セル、 | | | |
| 33 | 少ない容量の電極（正極）、 | 34 | 電圧検出回路、 | 40 |
| 41、51、61、71 | 組電池構造体。 | | | |

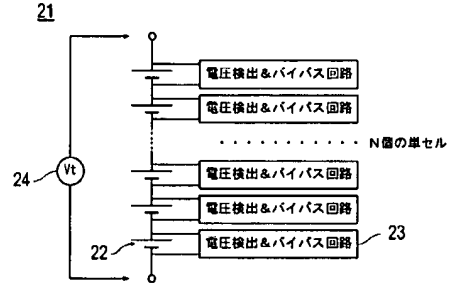
【図 1】



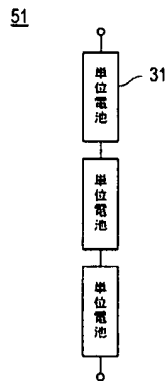
【図 2】



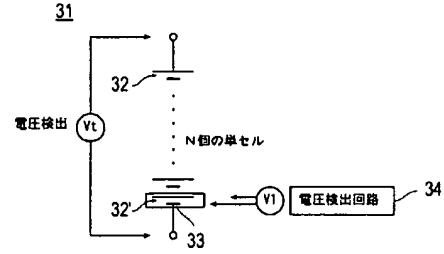
【図 3】



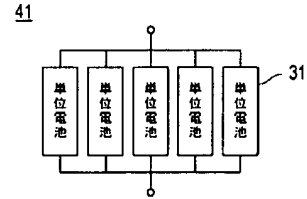
【図 6】



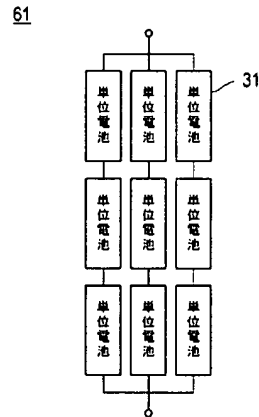
【図 4】



【図 5】

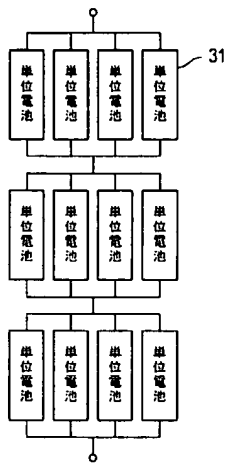


【図 7】

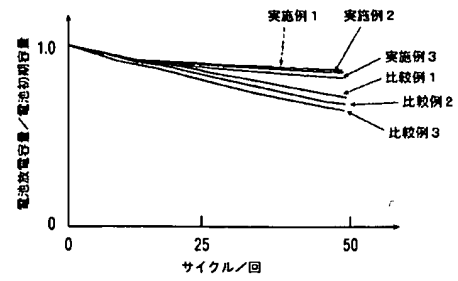


【図 8】

71



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 大澤 康彦

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 福沢 達弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 川合 幹夫

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ14 AK03 AL02 AL03 AM16 BJ06 BJ12 BJ17 CJ06 HJ18

HJ19

5H030 AA09 AS06 AS08 BB00 FF43 FF44

5H040 AA03 AA22 AS04 AY01 DD02 DD16 NN05

5H050 AA19 BA18 CA07 CA09 CB02 CB03 FA03 GA08 HA18 HA19

5H115 PC06 PG04 PI16 PI29 PO10 PU21 SE06 TI05